

Published Serial No. 520462

Title Phase shift mask blank, phase shift mask, and methods of manufacturing the same wherein the etch selectivity is at least 5.0

Patent type B

Date of Grant 2003/2/11

Application Number 090117115

Filing Date 2001/7/12

IPC G03F1/08 & H01L21/00

Inventor WATANABE, MASATAKA(JP)

INAZUKI, YUKIO(JP)

KANEKO, HIDEO(JP)

KOJIMA, MIKIO(JP)

OKAZAKI, SATOSHI+(JP)

Priority Country Application Number Priority Date

JP200000212782 2000/07/13

Applicant	Name	Country	Individual/Company
	SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.	JP	Company

Abstract The present invention relates to a phase shift mask blank, phase shift mask, and methods of manufacturing the same, which is a phase shift mask blank including a transparent substrate and a phase shift film composed primarily of a metal and silicon. It has the following characteristics: The substrate has an etch rate A and the phase shift film has an etch rate B when the blank is patterned by reactive ion etching, such that the etch selectivity B/A is at least 5.0. According to the phase shift mask blank, phase shift mask, and methods of manufacturing the same provided by the present invention, when a phase shift mask is manufactured, the substrate is less prone to over-etching, it has good controllability and in-plane uniformity of the phase shift in patterned areas. The phase shift mask can be used to fabricate semiconductor integrated circuits of a smaller minimum feature size and a higher level of integration.

公告本

741580

申請日期	90 年 7 月 12 日
案 號	90117115
類 別	G03F1/08, H01L21/00

A4
C4

520462

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書	
一、發明 名稱	中 文 移相單幕坯料，移相單幕及該些之製造方法
	英 文
二、發明 創作	姓 名 (1) 稻月判臣 (2) 丸山保 (3) 小島幹夫
	國 籍 (1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 --
	住、居所 (2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 --
	(3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 --
三、申請人	姓 名 (1) 信越化學工業股份有限公司 (名稱) 信越化学工業株式会社
	國 籍 (1) 日本 (1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	住、居所 (事務所)
	代 表 人 姓 名 (1) 金川千尋

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

申請日期	90 年 7 月 12 日
案 號	90117115
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(A) 金子英雄 (B) 渡邊政孝 (C) 岡崎智
	國 籍	(A) 日本 (B) 日本 (C) 日本 (A) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一一
	住、居所	(A) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一一
		(B) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一一
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利, 申請日期:	案號:	· <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	2000 年 7 月 13 日	2000-212782	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於：

· 寄存日期：

· 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱：移相罩幕坯料,移相罩幕及該些之製造方法)

本發明係有關一種移相罩幕坯料，移相罩幕及該些之製造方法，乃屬於透明基板上至少設有一層以金屬與矽為主成份的移相膜之移相罩幕坯料，其特徵為：相對於上述移相罩幕坯料形成圖案之際的反應性離子蝕刻方面的上述透明基板之蝕刻速率(A)的移相膜之蝕刻速率(B)的比之蝕刻選擇比(B/A)為5.0以上。

按本發明即可提供一於製造移相罩幕時，不易過度蝕刻基板，故圖案部的相位差控制性良好，面內均一性良好，甚至能充分配合半導體積體電路微細化、高積體化之移相罩幕坯料，移相罩幕及該些之製造方法。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(1)

〔發明所屬之技術分野〕

本發明係有關應用於 L S I 、 V L S I 等之高密度半導體積體電路、C C D (電化結合元件)、L C D (液晶顯示元件)用的彩色濾色器、磁頭等微細加工之移相罩幕坯料、移相罩幕及該些製造方法，特別是有關利用移相膜使曝光波長的光強度衰減之半色調型的移相罩幕坯料、移相罩幕及該些製造方法。

〔習知技術及本發明欲解決之課題〕

以製造 I C 及 L S I 等的半導體積體電路為主，而應用於廣泛用途的光罩，基本上是在透光性基板上用所定圖案形成以鉻為主成份的遮光膜。近年來隨著半導體積體電路的高積體化等之市場要求而急速促進圖案微細化，針對而達到曝光波長的短波長化之對應。

但是曝光波長的短波長化改善解析度的反面，招到焦深減少，製程穩定性降低，製品良品率受到不良影響等問題。

針對此種問題，作為有效的圖案轉印法之一則有移相法，使用移相罩幕作為轉印微細圖案的罩幕。

該移相罩幕(半色調型移相罩幕)係例如第6圖所示由形成罩幕上圖案部分之移相部2a、和露出不具移相的基板之部分1a製成，難以透過兩者的光之相位差為

180度，藉由干涉圖案邊界部分的光，在受干涉部分光強度為零，轉印像的製造成本提高。又，藉由應用移相法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

，可增大取得所需要的解析度時之焦深，與由鉻膜等製成之一般具有曝光圖案的普通罩幕相比，還要能改善解析度和提高曝光製程的邊際。

上述移相罩幕是能利用移相部的光透過特性，實用上可大致區分為完全透過型移相罩幕、和半色調型移相罩幕。完全透過型移相罩幕的移相部之光透過率是與基板相同，對曝光波長而言為透明的罩幕。半色調型移相罩幕的移相部之光透過率為基板露出部的數%～數十%左右。

於第1圖表示半色調型移相罩幕坯料，於第2圖表示半色調型移相罩幕的基本構造。第1圖的半色調型移相罩幕坯料乃針對曝光而於透明的基板1上形成半色調移相膜2。又，第2圖的半色調型移相罩幕係有形成罩幕上圖案部分之半色調移相部2a、和形成不具移相膜之基板露出部1a。

此例中，透過移相部2a的曝光是針對透過基板露出部1a的曝光，相位被偏移。又，透過移相部2a的曝光，對被轉印基板上的光阻劑而言，以無感光程度的光強度來設定移相部2a的透過率。因而，具有實質遮蔽曝光的功能。

作為上述半色調型移相罩幕則有構造簡單的單層型半色調型移相罩幕。作為此種單層型半色調移相罩幕則提供具有以鉬矽化氧化物(MoSiO)、鉬矽化氧化氮化物(MoSiON)的材料製成的移相等(日本特開平第7-140635號公報)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

作為製作此種移相罩幕的方法則有採用光刻法。該光刻法的具體方法是在移相罩幕坯料上塗佈光阻劑，利用電子線或紫外線令所要部分的光阻劑感光後顯影，露出移相膜表面後，以圖案化的光阻膜作為罩幕，蝕刻所要部分的移相膜，露出基板。然後，剝離光阻膜藉此取得移相罩幕。通常於蝕刻之際所用的方法係應用氟系氣體的反應性離子蝕刻，通常應用在透明基板的材料是石英。

此時，應用氟系氣體的反應性離子蝕刻也會蝕刻屬於基板的石英，於蝕刻移相膜之際過度蝕刻的話，會蝕刻到基板露出部的石英。其結果，基板露出部比移相部的基板厚度薄，在移相部與基板露出部的基板內，於光路產生差異，大於以移相膜所設定的移相量，均會發生問題。

又，通常反應性離子蝕刻係就基板面內發生某種程度誤差的緣故，直到欲露出基板部分的全區蝕刻結束為止，在基板面內先露出基板表面的部分、和後露出基板表面的部分之間，移相量並不相同，結果在移相罩幕基板面內的相位差分佈極差，穩定製造相位差之面內均一性高的高品質移相罩幕很難，強烈的希望能改善。

本發明為有鑑於上述情事之發明，其目的在於提供一蝕刻選擇比大於基板，由移相罩幕坯料開始製造移相罩幕時，基板不會被過度蝕刻，圖案部的相位差控制性良好，相位差分佈的面內均一性高之高品質移相罩幕坯料、移相罩幕及該些製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

[用以解決課題之手段及發明之實施形態]

本發明人爲解決上述課題重新銳意檢討的結果，針對於透明基板上至少設有一層以金屬與矽爲主成份的移相膜之移相罩幕坯料中，應用蝕刻選擇比大於基板的移相膜，特別是應用鉬矽化氧化碳化物（ MoSiOC ）或鉬矽化氧化氮化碳化物（ MoSiONC ）所形成的移相膜，藉此由移相罩幕坯料令移相罩幕做圖案形成之際，防止基板被過度蝕刻，取得圖案部相位差控制性良好，相位差分佈的面內均一性高之移相罩幕，直至完成本發明。

亦即本發明提供一下述之移相罩幕坯料，移相罩幕及該些之製造方法。

申請專利範圍第 1 項：

一種移相罩幕坯料，乃屬於在透明基板上至少設有一層以金屬與矽爲主成份的移相膜 8 之移相罩幕坯料中，其特徵爲：相對於上述移相罩幕坯料形成圖案之際的反應性離子蝕刻方面的上述透明基板之蝕刻速率（A）的移相膜之蝕刻速率（B）的比之蝕刻選擇比（ B/A ）爲 5.0 以上。

申請專利範圍第 2 項：

如申請專利範圍第 1 項所述之移相罩幕坯料，其中，以鉬矽化氧化碳化物或鉬矽化氧化氮化碳化物形成上述移相膜。

申請專利範圍第 3 項：

如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之移相罩幕坯料

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(5)

，其中，上述移相膜是以所透過的曝光之移相為 180 ± 5 度做變換，且透過率為 $3 \sim 40\%$ 。

申請專利範圍第4項：

一種移相罩幕，其特徵為：利用光刻法形成圖案而取得申請專利範圍第1項至第3項之任一項所述之移相罩幕坯料。

申請專利範圍第5項：

一種移相罩幕坯料之製造方法，乃屬於在透明基板上至少設有一層以金屬與矽為主成份的移相膜之移相罩幕坯料之製造方法中，其特徵為：應用含有鉬及矽的靶子作為靶子，應用含有碳的濺鍍氣體作為濺鍍氣體，進行反應性濺鍍。

申請專利範圍第6項：

如申請專利範圍第5項所述之移相罩幕坯料之製造方法，其中，相對於在上述移相罩幕坯料形成圖案之際的反應性離子蝕刻方面的上述透明基板之蝕刻速率(A)的移相膜之蝕刻速率(B)的比之蝕刻選擇比(B/A)為5.0以上。

申請專利範圍第7項：

如申請專利範圍第5項或第6項所述之移相罩幕坯料之製造方法，其中，應用二氧化碳作為含有上述碳的氣體，進行反應性濺鍍。

申請專利範圍第8項：

如申請專利範圍第5項、第6項或第7項所述之移相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

M o S i O N C) 爲佳。此時，爲了達到上述蝕刻選擇比 5 . 0 以上，鉬矽化氧化碳化物 (M o S i O C) 膜的組成爲 M o : 5 ~ 2 5 原子 % 、 S i : 1 0 ~ 3 5 原子 % 、 O : 3 0 ~ 7 0 原子 % 、 C : 3 ~ 2 0 原子 % 較佳。鉬矽化氧化氮化碳化物 (M o S i O N C) 膜的組成爲 M o : 5 ~ 2 5 原子 % 、 S i : 1 0 ~ 3 5 原子 % 、 O : 3 0 ~ 6 0 原子 % 、 N : 5 ~ 3 0 原子 % 、 C : 3 ~ 2 0 原子 % 較佳。

又，上述移相膜是以透過的曝光相位以 180 ± 5 度做變換，且透過率爲 3 ~ 4 0 % 較佳。再者，上述透明基板是以石英或二氧化矽爲主成份較佳。

就本發明來看，移相膜不光是單層，也可如第 3 圖所示，於移相膜 2 上形成遮光膜 4 的移相罩幕。此時，最好用 C r O , C r N , C r O N , C r C O N 等之 C r 系膜作爲遮光膜。

又，與基板的蝕刻選擇比大的情形下所要的領域只在基板與移相膜的界面附近，如第 4 圖所示，於基板側形成蝕刻選擇比爲 5 . 0 以上的移相膜 2，在此移相膜 2 上形成與基板的蝕刻選擇比爲 5 . 0 以下的移相膜 5，並可由表面側向透明基板側，連續或階段性地增大蝕刻速率的複數層構造之移相膜。又，用同樣的想法，要基板側的蝕刻選擇比爲 5 . 0 以上，就能連續或階段性地變化移相膜的蝕刻速率狀態完成膜構造。

本發明之移相膜的成膜方法最好爲反應性濺鍍法。此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

時的濺鍍靶子是應用以金屬與矽為主成份的。此時，靶子只用金屬與矽即可，膜的組成在面內保持一定的關係，可於金屬中應用氧、氮、碳之任一種，或組合添加該些之靶子。再者，金屬類最好為鉬。

濺鍍方法可用直流(DC)電源，也可用高頻(RF)電源，又可為磁控管濺鍍方式，也可為傳統方式。再者，成膜裝置可用通過型，也可用分批型。

使移相膜成膜之際的濺鍍氣體組成，是在氬等非活性氣體成膜含有氧氣和氮氣、各種氧化氮氣、各種氧化碳氣等碳之氣體等的移相膜具有所希望的組成，適當添加藉此成膜。此時，作為含碳的氣體試舉有金屬等之各種碳化氬氣、一氧化碳和二氧化碳的氧化碳氣等，但若用二氧化碳就可作為碳源及氧源使用，同時為反應性低的穩定氣體之故特別理想。

使 MoSiOC 或 MoSiONC 成膜之際的濺鍍氣體組成，是由在氬等非活性氣體含有屬於碳源的碳之混合氣體組成的，但該些以外還有氧氣和氮氣、各種氧化氮氣體等被成膜的移相膜，以具有所希望的組成之狀態做適當添加。

具體而言，成膜 MoSiOC 時，是用鉬矽化物作為靶子，最好用氬氣和二氧化碳氣體作為濺鍍氣體進行反應性濺鍍。又，成膜 MoSiONC 膜時，應用鉬矽化物作為靶子，最好用氬氣、二氧化碳氣體和氮氣作為濺鍍氣體進行反應性濺鍍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

再者，欲提高成膜的移相膜之透過率時，可利用欲在膜中混入許多氧及氮的方式增加含有添入濺鍍氣體的氧和氮的氣量之方法、應用先於濺鍍靶子添加許多氧和氮的金屬矽化物之方法等做調整。

其次，應用本發明之移相罩幕坯料，製作如第2圖所示的移相罩幕時，如第5圖(A)所示，於透明基板11上形成移相膜12後，於移相膜12上形成光阻膜13，如第5圖(B)所示，令光阻膜13圖案化，更如第5圖(C)所示，蝕刻移相膜12後，如第5圖(D)所示，採用剝離光阻膜13的方法。此時，塗佈光阻膜、圖案化(曝光、顯影)、除去光阻膜，可藉公知方法進行。

上述蝕刻方法是乾式蝕刻，尤以反應性離子蝕刻〔RIE(Reactive Ion Etching)〕為佳。該反應性離子蝕刻可用反應性離子蝕刻裝置進行，蝕刻氣體最好應用CF₄等之氟系氣體和在此添加氫、氮、或氧。

按此所取得的本發明之移相罩幕，因基板過度蝕刻偏離相位差的設定值小，故在基板面內的相位差分佈很均勻，甚至能充分配合半導體積體電路的微細化、高積體化。

〔實施例〕

以下表示實施例及比較例，具體說明本發明，但本發明並不限於下述實施例。

〔實施例1〕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(10)

用濺鍍裝置於石英基板上以 140 nm 膜厚成膜 MoSiONC 膜。具體而言是用鉬矽化物作為靶子，用氬氣、二氧化碳氣體和氮氣流量比為 5 : 3 : 3 的混合氣體作為濺鍍氣體，進行反應性濺鍍。

測定相位差和透過率作為按此所製作的抽樣為 248 nm 之光學特性的結果，而取得相位差 182 度、透過率 8.3% 的移相膜。所取得的移相膜組成利用 X 線光電子分光法 (XPS) 做分析的結果，含有鉬為 14 原子%、矽為 23 原子%、氧為 46 原子%、氮為 10 原子%、碳為 8 原子%。

所取得的移相單幕坯料用反應性離子蝕刻裝置以 50 W、20 Pa、CF₄ : 50 sccm、O₂ : 3 sccm 的條件進行蝕刻時，移相膜的蝕刻速率為 35.0 nm/min。一方面，以同條件的石英基板之蝕刻速率為 6.2 nm/min。因而，蝕刻選擇比為 5.6。結果於表 1 示之。

〔比較例 1〕

用氧氣取代二氧化碳氣體以外，與實施例 1 同樣地將 MoSiON 膜以 130 nm 膜厚予以成膜，藉此以 248 nm 取得相位差為 182 度、透過率為 7.0% 的移相膜。所取得的移相膜組成利用 X 線光電子分光法 (XPS) 分析的結果，含有鉬為 13 原子%、矽為 26 原子%、氧為 47 原子%、氮為 14 原子%、碳為定量下限

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(11)

值以下。

就所取得的移相罩幕坯料來看，進行實施例 1 與同條件的反應性離子蝕刻時，移相膜的蝕刻速率為 $28.7 \text{ nm} / \text{min}$ 。一方面，在同條件的石英基板之蝕刻速率為 $6.2 \text{ nm} / \text{min}$ 。因而，蝕刻選擇比為 4.6。結果於表 1 示之。

[表 1]

	被蝕刻物	蝕刻速率	與石英基板的蝕刻選擇比
	石英基板	$6.2 \text{ nm} / \text{min}$	—
實施例 1	MoSiONC	$35.0 \text{ nm} / \text{min}$	5.6
比較例 1	MoSiON	$28.7 \text{ nm} / \text{min}$	4.6

由表 1 的結果，實施例 1 的 MoSiONC 膜之蝕刻速率高於比較例 1 的 MoSiON 膜，在製造移相罩幕時的反應性離子蝕刻工程中，基板因過度蝕刻偏離相位差的設定值小，故能提高相位差的面內均一性。

[發明之效果]

按本發明即可應用蝕刻選擇比大於基板的移相膜，最好是用 MoSiOC 或 MoSiONC，藉此因在製作罩幕時的反應性離子蝕刻工程中，因過度蝕刻偏離相位差的設定值小，故可取得提高相位差的面內均一性之高品質移相罩幕坯料及移相罩幕。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

〔圖面之簡單說明〕

第 1 圖係為有關本發明之一實施例的移相罩幕坯料之斷面圖。

第 2 圖係為同移相罩幕之斷面圖。

第 3 圖係為同另一移相罩幕之斷面圖。

第 4 圖係為同另一移相罩幕坯料之斷面圖。

第 5 圖係為表示移相罩幕製造法之說明圖，(A) 為形成光阻膜之狀態，(B) 為令光阻膜圖案化之狀態，(C) 為進行蝕刻之狀態，(D) 為除去光阻膜之狀態的概略斷面圖。

第 6 圖係 (A)、(B) 為說明半色調型移相罩幕之原理圖，(B) 為 (A) 之 X 部的部分放大圖。

〔符號之說明〕

1、11：基板

1a：基板露出部

2、12：移相膜

2a：移相部

13：光阻層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 90117115 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 91 年 12 月 12 日 修正

1 . 一種移相罩幕坯料，乃屬於在透明基板上至少設有一層以金屬與矽為主成份的移相膜 8 之移相罩幕坯料中，其特徵為：相對於上述移相罩幕坯料形成圖案之際的反應性離子蝕刻方面的上述透明基板之蝕刻速率（A）的移相膜之蝕刻速率（B）的比之蝕刻選擇比（ B/A ）為 5 . 0 以上。

2 . 如申請專利範圍第 1 項所述之移相罩幕坯料，其中，以鉬矽化氧化碳化物或鉬矽化氧化氮化碳化物形成上述移相膜。

3 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之移相罩幕坯料，其中，上述移相膜是以所透過的曝光之移相為 180 ± 5 度做變換，且透過率為 3 ~ 40 %。

4 . 一種移相罩幕，其特徵為：利用光刻法形成圖案而取得申請專利範圍第 1 項至第 3 項之任一項所述之移相罩幕坯料。

5 . 一種移相罩幕坯料之製造方法，乃屬於在透明基板上至少設有一層以金屬與矽為主成份的移相膜之移相罩幕坯料之製造方法中，其特徵為：應用含有鉬及矽的靶子作為靶子，應用含有碳的濺鍍氣體作為濺鍍氣體，進行反應性濺鍍。

6 . 如申請專利範圍第 5 項所述之移相罩幕坯料之製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍

造方法，其中，相對於在上述移相罩幕坯料形成圖案之際的反應性離子蝕刻方面的上述透明基板之蝕刻速率（A）的移相膜之蝕刻速率（B）的比之蝕刻選擇比（ B/A ）為5.0以上。

7. 如申請專利範圍第5項或第6項所述之移相罩幕坯料之製造方法，其中，應用二氧化碳作為含有上述碳的氣體，進行反應性濺鍍。

8. 如申請專利範圍第5項或第6項所述之移相罩幕坯料之製造方法，其中，上述移相膜是指透過的曝光相位為 180 ± 5 度做變換，且透過率為3~40%。

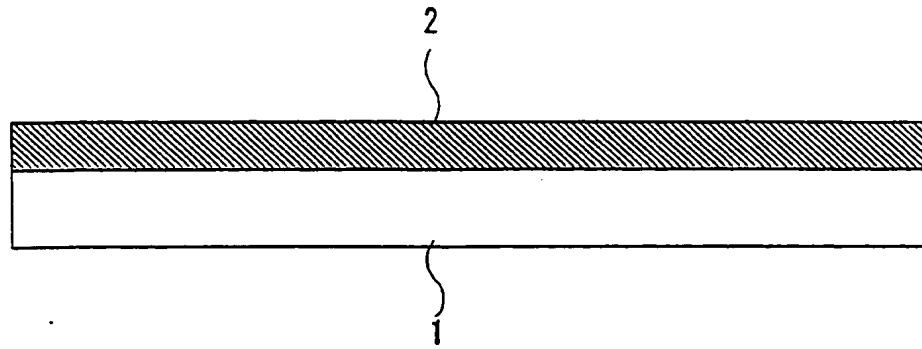
9. 一種移相罩幕之製造方法，其特徵為：針對利用申請專利範圍第5項至第8項之任一項所述之方法所製造的移相罩幕坯料，利用光刻法完成圖案化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

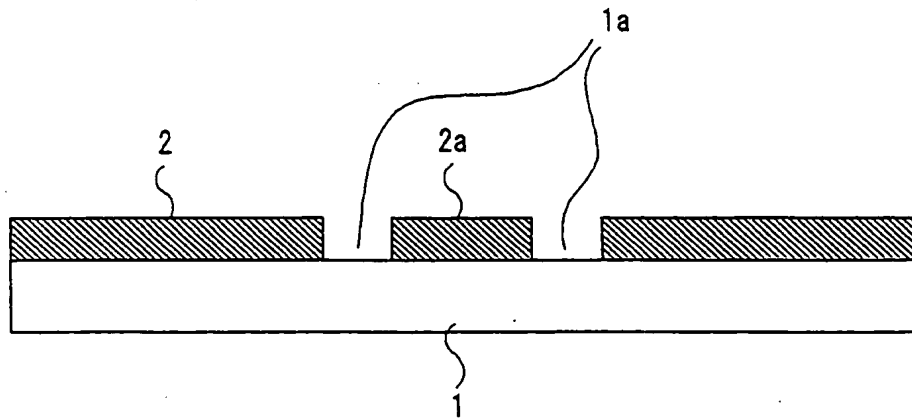
裝

訂

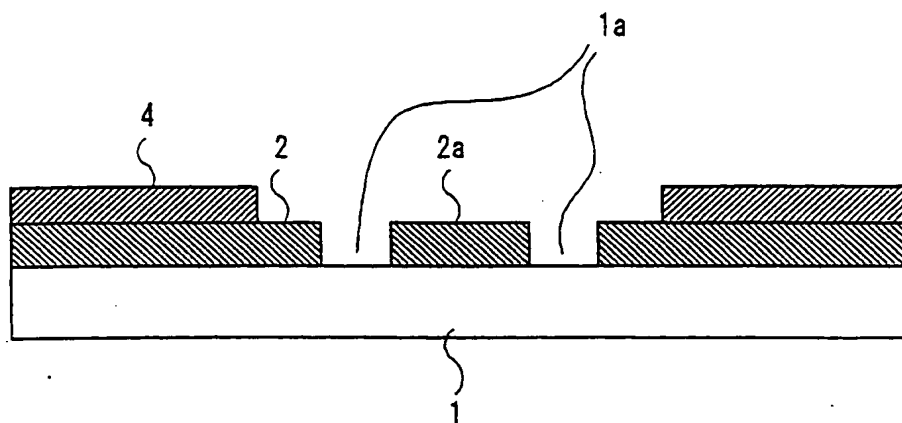
第 1 圖



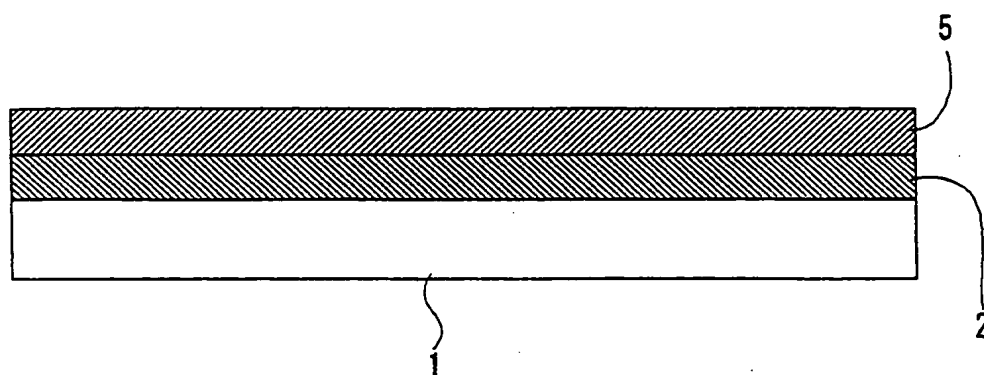
第 2 圖



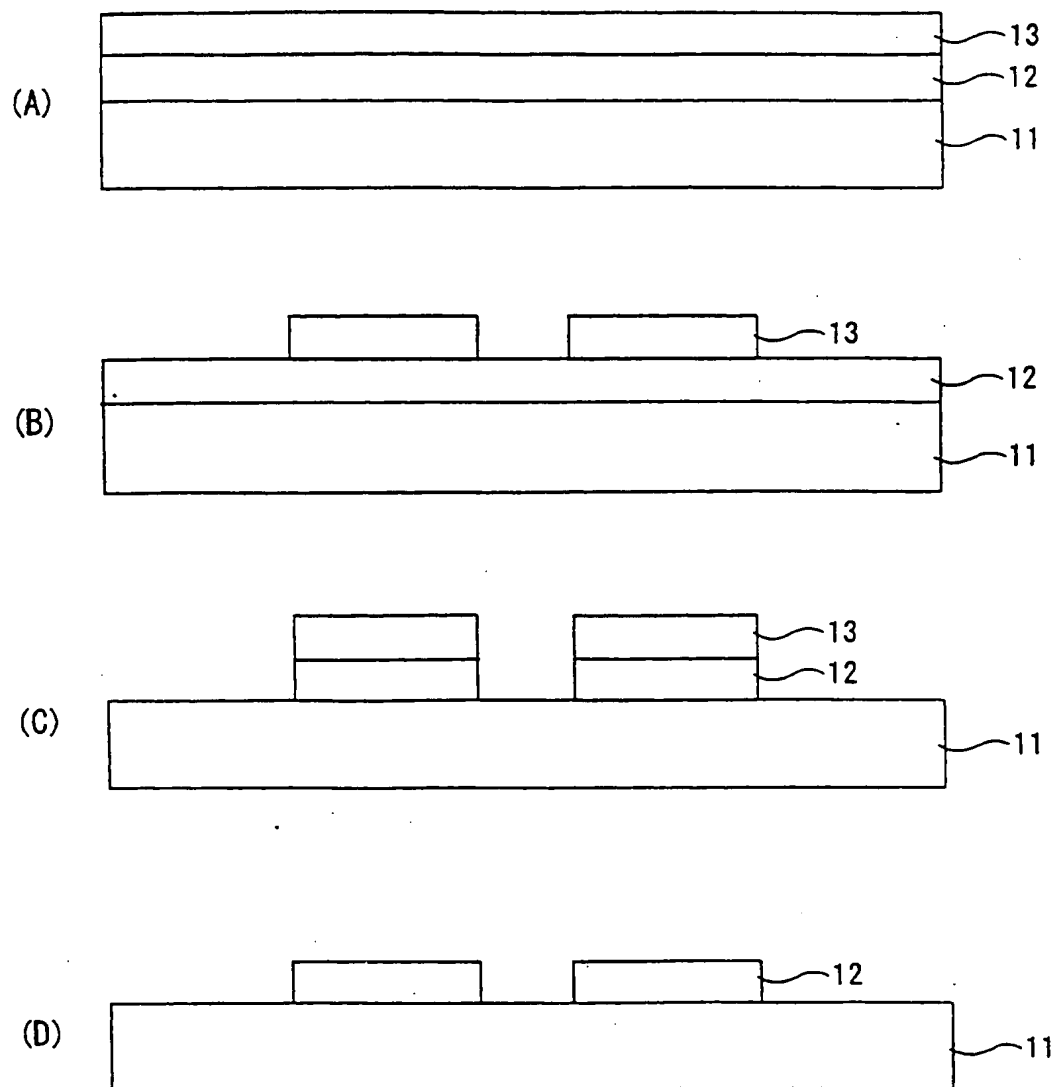
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

